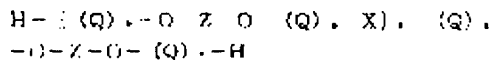


(11)Publication number : 08-048768
(43)Date of publication of application : 20.02.1996



| | |
|---|------------|
| [Date of request for examination] | 28.10.1999 |
| [Date of sending the examiner's decision of rejection] | |
| [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] | |
| [Date of final disposal for application] | |
| [Patent number] | 3162919 |
| [Date of registration] | 23.02.2001 |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection] | |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] | |
| [Date of extinction of right] | |

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyether ester amide guided from the ring content polyether (a2) of the number average molecular weight 500-5,000 shown by the polyamide (a1) and the following general formula (1) of the number average molecular weight 500-5,000 which has a carboxyl group in both ends.

$H-\{(Q)m-O-Z-O-(Q)m-X\}_n-(Q)m-O-Z-O-(Q)m-H$ (1)

((The alkylene residue of the alkylene dihalide of carbon numbers 1-18 and m express the integer of 1-30.) As for the oxy-alkylene machine of carbon numbers 2-4, and X, in the residue of the dihydric phenols as which Z is chosen among a formula from bisphenols, monocycle dihydric phenols, dihydroxy biphenyls, dihydroxy naphthalene, and BINAFOU, and Q, n expresses the integer of 1-25.)

[Claim 2] The polyether ester amide according to claim 1 which has the relative viscosity of 1.2-3.0 (a 0.5 % of the weight m-cresol solution, 25 degrees C).

[Claim 3] The polyether ester amide according to claim 1 or 2 whose Q is an oxyethylene machine.

[Claim 4] either of the claims 1-3 -- the resin constituent which consists of the polyether ester amide (A) and thermoplastics (B) of a publication

[Claim 5] The resin constituent according to claim 4 which is the polymer to which (B) makes a composition unit at least one sort chosen from the group which consists of styrene, an acrylic ester (meta), acrylonitrile (meta), and a butadiene (**).

[Claim 6] The resin constituent according to claim 4 whose (B) is a polyolefine system resin.

[Claim 7] The resin constituent according to claim 4 whose (B) is a polyester system resin.

[Claim 8] The claims 4-7 whose weight ratios of (A) and (B) are : (5-40) (95-60) are the resin constituents of a publication either.

[Claim 9] The claims 4-8 which come to contain one or more sorts of compatibilizers (C) furthermore chosen from following (C1) - (C3) are the resin constituents of a publication either.

(C1); -- the block polymer which has a part for the denaturation vinyl system polymer (C2); denaturation low-molecular-weight polyolefine (C3); polyolefine portion which has at least one sort of functional groups chosen from the group which consists of a carboxyl group, an epoxy group, the amino group, a hydroxyl, a polyalkylene-oxide machine, sulfonic groups, and those derivatives, and an aromatic vinyl system polymerization soma

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the resin constituent which used the polyether ester amide which was excellent in thermal resistance and permanent antistatic nature, and was further excellent in compatibility with various thermoplastics, and this polyether ester amide.

[0002]

[Description of the Prior Art] A former and polyether ester amide is some antistatic agents for thermoplastics. Although giving the outstanding antistatic nature is known, since the compatibility of the problem that thermal resistance is low since polyoxy alkylene glycol (for example, polyethylene glycol) is used for (1) polyether component, and fabrication is impossible at an elevated temperature, (2) polyether ester amide, and other thermoplastics was bad, stratified ablation occurred, or the impact strength was inferior, and there was a problem that the resin constituent which has a desirable mechanical property could not be obtained. In order to solve the problem of (2), the method (JP, 4-72855, B) of using as a compatibilizer the denaturation vinyl system polymer which has a carboxyl group for a polyether ester amide, and the method (JP, 2-70739, A) of using as a compatibilizer the rubber denaturation styrene system thermoplastics which uses as a copolymerization component the vinyl monomer which has a hydroxyl are learned. However, by these methods, although compatibility was improved, since a lot of compatibilizers needed to be added, it had the fault that antistatic nature fell. Moreover, although it is transparent and the method (JP, 1-14417, A) of obtaining the resin constituent excellent in permanent electrification nature is proposed by using for a polyether component the polyoxy alkylene glycol (for example, polyethylene glycol) of specific molecular weight, and the polyether ester amide which used the alkylene-oxide addition product of bisphenols, the heat-resistant problem of the above (1) is not still solved.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It excels in thermal resistance. For this reason, and polystyrene, a polymethyl methacrylate, Styrene/acrylonitrile copolymer (SAN resin), acrylonitrile / butadiene / styrene copolymer (ABS plastics), A methyl methacrylate / butadiene / styrene copolymer (MBS resin), Styrene / methyl methacrylate / acrylonitrile copolymer, polyethylene, The good polyether ester amide of compatibility with various thermoplastics, such as polypropylene, a polyethylene TEREFUTE rate (PET), a polybutylene TEREFUTE rate (PBT resin), thermoplastic polyurethane, and a polyvinyl chloride, is called for.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned problem, compared with the polyamide of specific molecular weight, and the polyether ester amide of the former [amide / polyether ester / hyperviscous / which is guided from a ring content polyether], it excels in thermal resistance and antistatic nature.; the resin constituent which consists of this polyether ester amide and thermoplastics again found out excelling in thermal resistance, permanent antistatic nature, and a mechanical property, and reached this invention.

[0005] Namely, the polyether ester amide guided from the ring content polyether (a2) of the number average molecular weight 500-5,000 this invention is indicated to be by the polyamide (a1) and the following general formula (1) of the number average molecular weight 500-5,000 which has a carboxyl group in both ends; it is the resin constituent which becomes a row from this polyether ester amide (A) and thermoplastics (B).

$$H-\{(Q)m-O-Z-O-(Q)m-X\}_n-(Q)m-O-Z-O-(Q)m-H \quad (1)$$

((The alkylene residue of the alkylene dihalide of carbon numbers 1-18 and m express the integer of 1-30.) As for the oxy-alkylene machine of carbon numbers 2-4, and X, in the residue of the dihydric phenols as which Z is chosen among a formula from bisphenols, monocycle dihydric phenols, dihydroxy biphenyls, dihydroxy naphthalene, and BINAFOU, and Q, n expresses the integer of 1-25.)

[0006] The polyamide (a1) which has a carboxyl group in the both ends which constitute the polyether ester amide (A) of this invention is (1) lactam ring-opening-polymerization object, the polycondensation object of (2) amino carboxylic acid, or the polycondensation object of (3) dicarboxylic acids and a diamine, and a caprolactam, an ENANTO lactam, a RAURO lactam, an undecanone lactam, etc. are mentioned as a lactam of (1). As an amino carboxylic acid of (2), omega-aminocaproic acid, an omega-amino enanthic acid, an omega-amino caprylic acid, an omega-amino pel gon acid, an omega-amino capric acid, a 11-amino undecanoic acid, 12-amino dodecanoic acid, etc. are mentioned. As a dicarboxylic acid of (3), acids, such as an

adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a UNDEKANJI acid, a DODEKANJI acid, and isophthal, are mentioned, and a hexamethylenediamine, a heptamethylene diamine, an octamethylene diamine, a deca methylene diamine, etc. are mentioned as a diamine. What was illustrated as the above-mentioned amide plasticity monomer may use two or more sorts together. A thing desirable [among these] is a caprolactam, 12-amino dodecanoic acid, and adipic-acid-hexamethylenediamine, and especially a desirable thing is a caprolactam.

[0007] The dicarboxylic acid of carbon numbers 4-20 is used for the polyamide (a1) which has a carboxyl group in both ends as a regulator, and a conventional method obtains the above-mentioned amide plasticity monomer ring opening polymerization or by carrying out a polycondensation under this existence. As a dicarboxylic acid of carbon numbers 4-20, for example A succinic acid, a glutaric acid, An adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Aliphatic dicarboxylic acids, such as a UNDEKANJI acid and a DODEKANJI acid; A terephthalic acid, Aromatic dicarboxylic acids, such as an isophthalic acid, a phthalic acid, and a naphthalene dicarboxylic acid; 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, Dicyclohexyl - 3-sulfoisophtharate alkali-metal salt [, such as alicycle group dicarboxylic-acid;3-sulfoisophtharate sodium, such as 4 and 4-dicarboxylic acid, and 3-sulfoisophtharate potassium,]; and two or more sorts of such mixture are mentioned. Things desirable [among these] are an aliphatic dicarboxylic acid, an aromatic dicarboxylic acid, and 3-sulfoisophtharate alkali-metal salt, and especially desirable things are an adipic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, and 3-sulfoisophtharate sodium.

[0008] the number average molecular weight of the above (a1) -- usually -- 500-5,000 -- it is 500-3,000 preferably Since reactivity will fall if the thermal resistance of the polyether ester amide itself falls less than by 500 and number average molecular weight exceeds 5,000, great time is required at the time of polyether ester amide manufacture.

[0009] A ring content polyether (a2) is a compound shown by the aforementioned general formula (1), and Z is [the oxy-alkylene machine of the alkylene oxide (b2) origin of carbon numbers 2-4 and X of the residue of dihydric phenols (b1) and Q] the residues of a polyfunctional halogenated compound (c2) in this formula (1).

[0010] As dihydric phenols (b1), hydroquinone, a catechol, Monocycle phenols, such as a resorcinol, an orcin, and a urushiol; Bisphenol A (4 and 4'-dihydroxydiphenyl -2, 2-propane), Bisphenol F (4 and 4'-dihydroxy diphenylmethane), Bisphenol S (4 and 4'-dihydroxy diphenylsulfone) Bisphenols; dihydroxy biphenyls, such as 4 and 4'-dihydroxydiphenyl -2 and 2-butane; what has naphthalene nuclei, such as dihydroxy naphthalene and BINAFOU, is mentioned. Things desirable [among these] are bisphenols and especially a desirable thing is bisphenol A.

[0011] As alkylene oxide (b2), ethyleneoxide, propylene oxide, 1, and 2- or 1, and 4-butylene oxide and two or more sorts of such mixture are mentioned, for example. A thing desirable [among these] is an ethyleneoxide.

[0012] The ring content polyether diol (c1) which constitutes the ring content polyether (a2) in this invention can be manufactured by carrying out the addition reaction of (b2) to the above (b1) at the temperature of 100-200 degrees C the bottom of a well-known method, for example, alkali catalyst existence. The 1-30 mols of the numbers of addition mols of (b2) are usually two --each 20 mols preferably.

[0013] As a polyfunctional halogenated compound (c2), many halogenated aliphatic hydrocarbon, multi-halogenated-aromatics ring content hydrocarbons, multi-halogenation ether, and multi-halogenation ketones are mentioned.

[0014] as many halogenated aliphatic hydrocarbon -- alkylene dihalide [, such as methylene dihalide; 1, such as methylene-chloride, methylene-bromide, iodation methylene, and monochrome BUROMO monochloro methane, 1-dichloroethane, 1, and 2-dichloroethane,]; -- in addition to this, chloroform, a carbon tetrachloride, etc. are mentioned

[0015] as multi-halogenated-aromatics ring content hydrocarbons -- a benzal chloride and bromination -- a benzal, screw (chloro methyl) benzene, etc. are mentioned as multi-halogenation ether -- a screw (chloro methyl) ether, 2, and 2'-dichloroethyl ether etc. -- many -- halogenated-aliphatics ether; 4 and 4' -- multi-halogenation aroma aliphatic ether, such as multi-halogenated-aromatics ether; screw (chloro methoxy) benzene, such as - screw (chloro methyl) diphenyl ether, and tris (chloro methoxy) benzene, is mentioned As multi-halogenation ketones, a screw (chloro methyl) ketone, screw (chloro methoxy) benzene, etc. are mentioned. In addition, acid halide, such as multi-halogenation alcohols, such as a screw (chloro methyl) formal, and dichloro acetyl-chloride acid chloride, a phosgene, etc. are mentioned.

[0016] Even if independent, you may use together two or more sorts of these. Things desirable [among these] are many halogenated aliphatic hydrocarbon, multi-halogenated-aromatics ring content hydrocarbons, and multi-halogenation ether, and especially a desirable thing is methylene dihalide of the many halogenated aliphatic hydrocarbon (a methylene chloride, a methylene bromide, an iodation methylene, and bromochloromethane).

[0017] Although especially the process of (a2) is not limited, (c1) and (c2) can usually be manufactured by the method of making it react at the temperature of 40 degrees C - 150 degrees C under existence of an alkali metal compound (c3). As an alkali metal compound (c3), the metal alcoholate of lower alcohols, such as caustic alkali; sodium methylates, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, and a sodium ethylate, etc. is mentioned.

[0018] the number average molecular weight of ** (a2) -- usually -- 500-5,000 -- it is 500-3,000 preferably Antistatic nature becomes inadequate, and since reactivity will fall if 5,000 is exceeded, less than 500 take great time at the time of polyether ester amide manufacture.

[0019] The amount used which constitutes the polyether ester amide (A) of this invention (a2) is usually 25 - 75% of the weight of a range preferably 20 to 80% of the weight based on the above (a1) and the sum total weight of (a2). It is not desirable in order for the thermal resistance of (A) to fall, if the amount of (a2) is inferior in the antistatic nature of (A) at less

than 20% and it exceeds 80 % of the weight. Moreover, you may use together polyalkylene oxides (polyethylene oxide etc.) and a ring content polyether diol (c1) with (a2) as occasion demands. Although especially a limit does not have the amount of [in the case used of using these together], it is usually 30 or less % of the weight from a heat-resistant viewpoint to (a2), respectively.

[0020] Although especially the process of (A) is not limited, following process ** or process ** can be illustrated, for example.

Process **: react an amide formation nature monomer and a dicarboxylic acid -- making (a1) -- it forms -- making -- this -- (a2) -- in addition, the method of performing polymerization reaction under an elevated temperature and reduced pressure

Process **: How to teach an amide formation nature monomer and a dicarboxylic acid, and (a2) simultaneously to a reaction vessel, to make (a1) generate as intermediate field by carrying out a pressurization reaction at an elevated temperature under existence of water or nonexistence, and to perform polymerization reaction of (a1) and (a2) under reduced pressure after that. [0021] A well-known esterification catalyst is usually used for the above-mentioned polymerization reaction. As this catalyst, organic-acid metal salt system catalysts, such as zirconium system catalyst; zirconyl acetate, such as titanium system catalyst; tetrabutyl zirconate, such as tin system catalysts, such as antimony system catalysts, such as an antimony trioxide, and a monobutyl tin oxide, and tetrabutyl titanate, and zinc acetate, etc. are mentioned, for example. The amount of the catalyst used is usually 0.1 - 5 % of the weight to the sum total weight of (a1) and (a2).

[0022] the relative viscosity (a 0.5 % of the weight m-cresol solution, 25 degrees C) of (A) -- usually -- 1.2-3.0 -- it is 1.3-2.5 preferably If thermal resistance of relative viscosity is bad at less than 1.2 and it exceeds 3.0, a moldability will fall.

[0023] In the resin constituent of this invention as thermoplastics (B) Styrene, an acrylic ester (meta), acrylonitrile (meta), the polymer (polystyrene --) which is chosen from the group which consists of a butadiene and which makes a kind a composition unit at least (**) Styrene/acrylonitrile copolymer, acrylonitrile / butadiene / styrene copolymer, A methyl methacrylate / butadiene / styrene copolymer, a methyl methacrylate / ethyl methacrylate / butadiene / styrene copolymer, styrene / methyl methacrylate / acrylonitrile copolymer, etc.; Polypropylene, Polyolefine system resins, such as polyethylene; polyester system resin; polycarbonate resin; acrylic resin; thermoplasticity polyurethane-resin; polyvinyl chloride resins, such as a polyethylene TEREFLUATE rate (PET) and a polybutylene TEREFLUATE rate (PBT resin), etc. are mentioned. Things desirable [among these] are polystyrene, a polymethyl methacrylate, styrene/acrylonitrile copolymer, acrylonitrile / butadiene / styrene copolymer, a methyl methacrylate / butadiene / styrene copolymer, styrene / methyl methacrylate / acrylonitrile copolymer, polypropylene, polyethylene, PET, and a PBT resin.

[0024] the resin constituent of this invention -- setting -- the weight ratio of (A) and (B) -- usually (5-40) -- : (95-60) -- it is : (10-35) (90-65) preferably When the ratio of (A) becomes insufficient [less than five / the antistatic effect] and exceeds 40, resin physical properties may be checked.

[0025] You may make a compatibilizer (C) contain in the resin constituent of this invention, in order to raise the compatibility of (A) and (B) further. A carboxyl group given [as this compatibilizer (C)] in JP,3-258850,A, Japanese Patent Application No. No. 85616 [five to], etc., An epoxy group, the amino group, a hydroxyl, a polyalkylene-oxide machine, The denaturation vinyl system polymer which has at least a kind of functional group chosen from the group which consists of sulfonic groups and those derivatives (C1); Denaturation low-molecular-weight polyolefine (C2); and JP,2-199129,A given in Japanese Patent Application No. No. 321308 [three to] etc., The block polymer (C3) which has a part for the polyolefine portion of a publication and an aromatic vinyl system polymerization soma is mentioned to Japanese Patent Application No. No. 85616 five to] etc. Even if these are independent, they may use two or more sorts together.

[0026] It is desirable as (C) in the case of the polymer which makes a composition unit at least one sort chosen from the group which (B) becomes from styrene, an acrylic ester (meta), acrylonitrile (meta), and a butadiene among these (**) (for example, (C1), styrene / acrylonitrile / maleic-anhydride copolymer, acrylonitrile / butadiene / styrene / acrylic-acid copolymer, styrene / glycidyl methacrylate / methyl-methacrylate copolymer, etc.). As (C) (number average molecular weight is maleic-anhydride denaturation low molecular weight polypropylene of 1,000-25,000 etc.) (C3) in case (B) is a polyolefine system resin (number average molecular weight is the polypropylene / polystyrene block polymer of 1,000-25,000) (C2), it is desirable.

[0027] The amount of (C) in the case of making (C) contain is usually 1 - 10 % of the weight preferably 0.1 to 15% of the weight to the sum total weight of (A) and (B). Compatible disposition top effect with the amount of (C) sufficient at less than 0.1 % of the weight is not discovered, and if it exceeds 15 % of the weight, resin physical properties will be checked.

[0028] Moreover, you may make the metal salt (D) which consists of a halogenide of alkali metal and/or alkaline earth metal contain in order to raise the antistatic effect further. As ** (D), a lithium chloride, a sodium chloride, potassium chloride, a magnesium chloride, a calcium chloride, a sodium bromide, a potassium bromide, a magnesium bromide, etc. can be mentioned. Among these especially desirable things are a sodium chloride and potassium chloride.

[0029] The amount of (D used) is usually 0.05 - 3 % of the weight preferably 0.01 to 5% of the weight to the sum total weight of (A), (B), and (C). If an effect is not discovered at less than 0.01 % of the weight and the amount of (D) exceeds 5 % of the weight, it will deposit on a resin front face and the appearance of a resin moldings will be spoiled.

[0030] Although there is especially no limitation about the method of adding (D), in order to make it distribute effectively into a constituent, it is desirable to make it distribute beforehand in a polyether ester amide (A). (A) When distributing (D) to inside, especially the method of adding (D) and distributing at the time of the polymerization of (A), is desirable.

[0031] The resin constituent of this invention may be made to contain non-ionicity, anionic, cation nature, or an amphoteric surfactant (E), and antistatic nature may be raised further. As a nonionic surfactant, polyhydric-alcohol type nonionic surface

active agents, such as polyethylene-glycol type nonionic surface active agents, such as a higher-alcohol ethyleneoxide addition product, a fatty-acid ethyleneoxide addition product, a high-class alkylamine ethyleneoxide addition product, and a polypropylene-glycol ethyleneoxide addition product, a polyethylene oxide, the fatty acid ester of a glycerol, fatty acid ester of a pen TAERI slit, a sorbitol and fatty acid ester of sorbitan, alkyl ether of polyhydric alcohol, and an aliphatic amide of alkanolamines, etc. are mentioned. As an anionic surfactant, phosphate, such as sulfonates, such as sulfate salts, such as carboxylates, such as an alkali-metal salt of a higher fatty acid, a higher-alcohol sulfate salt, and a high-class alkyl ether sulfate salt, alkylbenzene sulfonates, an alkyl sulfonate, and a paraffin sulfonate, and higher-alcohol phosphate, is mentioned. As a cation nature surfactant, quarternary ammonium salt, such as an alkyl trimethylammonium salt, is mentioned. As an amphoteric surface active agent, betaine type amphoteric surface active agents, such as amino acid type amphoteric surface active agents, such as a high-class alkylamino propionate, a high-class alkylidimethyl betaine, and a high-class alkyl dihydroxyethyl betaine, etc. are *****. Even if these are independent, they may use two or more sorts together. A thing desirable [among these] is an anionic surfactant, and especially desirable things are sulfonates, such as alkylbenzene sulfonates, an alkyl sulfonate, and a paraffin sulfonate.

[0032] The amount of (E used) is usually 0.4 - 3 % of the weight preferably 0.1 to 5% of the weight to the sum total weight of (A), (B), and (C). Since it deposits on a resin front face, and the appearance of a resin will be spoiled or resin physical properties will be checked if an effect is not discovered at less than 0.1 % of the weight and the amount of (E) exceeds 5 % of the weight, it is not desirable.

[0033] although there is especially no limitation also about the method of adding (E), in order to make it distribute effectively into a constituent, it is desirable to distribute (A) or (B) Naka beforehand

[0034] The resin constituent of this invention can be obtained by kneading the above-mentioned component using various well-known mixers. As a mixer, an extruder, a Brabender, a kneader, and a Banbury mixer are mentioned, for example.

[0035] Although there is especially no limitation about the addition sequence of each component at the time of kneading, after carrying out blend kneading of the method of kneading (B) of the method of carrying out package blend kneading of *(A) - (C), and * small quantity, and the remaining (B) after carrying out blend kneading of (A) and the (C), for example, *(A), and the (C) beforehand, the method of kneading (B) etc. is mentioned. The method of the above-mentioned * and * is a method called a masterbatch or master pellet. Among these, dispersibility is good and especially the method of * that the resin which is excellent with permanent antistatic nature and a mechanical strength is obtained is desirable.

[0036] a masterbatch -- going -- this invention -- a constituent -- obtaining -- a method -- ***** -- for example -- (-- A --) -- 40 -- -- 90 -- a weight -- the section -- (-- B --) -- 50 -- -- ten -- a weight -- the section -- and -- (-- C --) -- zero -- -- 30 -- a weight -- the section -- a blend -- kneading -- carrying out -- a masterbatch -- nothing -- this -- a masterbatch -- further -- (-- B --) Since this method can distribute little (A) uniformly in a lot of (B), it is desirable especially as a process of the resin constituent of this invention.

[0037] Moreover, to the resin constituent of this invention, other well-known additives for resins can be arbitrarily added in the range which does not check the property of this constituent as occasion demands according to various uses. As this additive, a pigment, a color, a bulking agent, a nucleating additive, a glass fiber, lubricant, a plasticizer, a release agent, an antioxidant, a flame retarder, an ultraviolet ray absorbent, etc. are mentioned.

[0038]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to this. The "section" in an example shows the weight section, and "%" shows weight %. In addition, after fabricating the resin constituent finally obtained by the injection-molding method, it measured many physical properties by the following examining method.

[0039] Surface specific resistance value : An angle test piece with a thickness of 2mm is used, and it is a super-insulation resistance tester (ADVANTEST make). It measured under 20 degrees C and 65% RH atmosphere of humidity.

Izod impactive strength: ASTM It is based on D256-56A.

Tensile strength : ASTM It is based on D638.

Heat loss-in-quantity start temperature : It measured by bottom TG-DTA of nitrogen (heat-resistant index).

[0040] [Manufacture of a ring content polyether (a2)]

the ethyleneoxide 659 section was made to react to the example of manufacture 1 bisphenol A 341 section under existence of a potassium-hydroxide catalyst, and the ring content polyether diol of number average molecular weight 668 and a hydroxyl value 168 (mgKOH/g and the following -- the same) was obtained The this ring content polyether diol 500 section and the sodium-methylate 25% methanol solution 170 section were taught to the airtight container, the methanol was ****(ed) under reduced pressure at 120 degrees C under stirring, and alcoholate-ization was performed. Subsequently, the methylene-chloride 40 section was supplied over about 30 minutes, and it was made to react at 100 degrees C for about 3 hours. This reactant was diluted with the toluene 500 section, the sodium chloride was carried out the ** exception, and it refined by removing volatile matter under reduced pressure. Thus, the polyether 460 viscous liquefied section (a-1) was obtained. The hydroxyl value of this polyether was 84 and number average molecular weight was 1335.

[0041] The ethyleneoxide 436 section was made to react to the example of manufacture 2 bisphenol A 564 section under existence of a potassium-hydroxide catalyst, and the ring content polyether diol of number average molecular weight 404 and a hydroxyl value 278 was obtained. The this ring content polyether diol 500 section and the sodium-methylate 25% methanol solution 377 section were taught to the airtight container, the bottom methanol of reduced pressure was distilled off at 120 degrees C under stirring, and alcoholate-ization was performed. Subsequently, the methylene-bromide 167 section was

supplied over about 60 minutes, and it was made to react at 100 degrees C for about 2 hours. This reactant was diluted with the toluene 500 section, the sodium bromide was carried out the ** exception, and it refined by removing volatile matter under reduced pressure. Thus, viscous liquefied polyether about 450 sections (a-2) were obtained. The hydroxyl value of this polyether was 82 and number average molecular weight was 1370.

[0042] [Manufacture of a polyether ester amide (A)]

the epsilon-caprolactam 105 section, the adipic-acid 17.1 section, the "IRUGA NOx 1010" (antioxidant; tiba guy key company make) 0.3 section, and the water 6 section were taught to the autoclave made from example of manufacture 33L stainless steel, heating stirring was carried out at 220 degrees C after the nitrogen purge for bottom 4 hours of pressurization sealing, and the polyamide oligomer 117 section of the acid number 110 (mgKOH/g and the following -- the same) which has a carboxyl group in both ends was obtained. Subsequently, the 153 (a-1) sections, the zirconyl acetate 0.5 section, and the potassium chloride 0.1 section which were obtained in the example 1 of manufacture were added, the polymerization was carried out for 5 hours the condition under 245 degrees C and reduced pressure of 1 or less mmHg, and viscous polymer was obtained. The polyether ester amide was obtained by taking out and pelletizing this polymer by the shape of a strand on a belt. The relative viscosity of this thing was 2.15 (0.5 % of the weight m it is the same as that of - cresol solution, 25 degrees C, and the following). This polyether ester amide is written as [A-1] below.

[0043] They are 117 ***** about the polyamide oligomer of the acid number 110 which teaches the epsilon-caprolactam 105 section, the adipic-acid 17.1 section, the "IRUGA NOx 1010" 0.3 section, and the water 6 section to the autoclave made from example of manufacture 43L stainless steel, carries out heating stirring at 220 degrees C after a nitrogen purge for bottom 4 hours of pressurization sealing, and has a carboxyl group in both ends. Subsequently, the 142 (a-2) sections, the polyoxy-ethylene-glycol 16 section of number average molecular weight 1,500, and the zirconyl acetate 0.5 section which were obtained in the example 2 of manufacture were added, the polymerization was carried out for 5 hours the condition under 245 degrees C and reduced pressure of 1 or less mmHg, and viscous polymer was obtained. The polyether ester amide was obtained by taking out and pelletizing this polymer by the shape of a strand on a belt. The relative viscosity of this thing was 2.10. This polyether ester amide is written as [A-1] below.

[0044] [Manufacture of a comparative polyether ester amide]

The epsilon-caprolactam 105 section, the adipic-acid 17.1 section, the "IRUGA NOx 1010" 0.3 section, and the water 6 section were taught to the autoclave made from example of manufacture 53L stainless steel, heating stirring was carried out at 220 degrees C after the nitrogen purge for bottom 4 hours of pressurization sealing, and the polyamide oligomer 117 section of the acid number 110 which has a carboxyl group in both ends was obtained. Subsequently, the polyoxy-ethylene-glycol 175 section of number average molecular weight 1,500 and the zirconyl acetate 0.5 section were added, the polymerization was carried out for 5 hours the condition under 245 degrees C and reduced pressure of 1 or less mmHg, and viscous polymer was obtained. The comparative polyether ester amide was obtained by taking out and pelletizing this polymer by the shape of a strand on a belt. The relative viscosity of this thing was 2.20. This polyether ester amide is written as [A-3] below.

[0045] [Manufacture of a compatibilizer (C)]

The emulsion polymerization of the monomer mixture 60 section which consists of 68 % of the weight of methyl methacrylates, 24 % of the weight of styrene, 4 % of the weight of acrylonitrile, and 4 % of the weight of acrylic acids under existence of the example of manufacture 6 polybutadiene latex 40 section was carried out. The obtained graft copolymer latex was solidified with the sulfuric acid, it neutralized, washed, filtered and dried with caustic alkali of sodium, and the powder-like graft copolymerization resultant [C-1] was obtained.

[0046] The low-molecular-weight-polypropylene 950 section of number average molecular weight 5,000 and density 0.92 obtained by carrying out example of manufacture 7 heat degradation and the maleic-anhydride 50 section were fused at 180 degrees C under nitrogen gas atmosphere, and the xylene 50% solution 30 section which, subsequently to this, dissolved the dicumyl peroxide 15 section was dropped over 15 minutes. After performing a reaction after that for 1 hour, the xylene was ****(ed) and acid denaturation low molecular weight polypropylene [C-2] was obtained.

[0047] [Manufacture of a masterbatch]

After blending (A) - (C) each component of the rate shown in example of manufacture 8 table 1 for 3 minutes in a Henschel mixer, with the biaxial extruder with a vent, melting kneading was carried out on the temperature shown in Table 1, 30rpm, and the conditions for residence-time 5 minutes, and masterbatch (M-1) - (M-3) was obtained.

[0048]

[Table 1]

| () 内の数値は組成物中の各成分の割合 (%) | | | | |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|------|
| マスターバッチ | (A) | (B) | (C) | 混練温度 |
| | ポリエーテルエステル | 熱可塑性樹脂 | 相溶化剤 | (℃) |
| | アミト樹脂 | | | |
| (M-1) | [A-1] (45) | [B-1] (40) | [C-1] (15) | 240 |
| (M-2) | [A-1] (45) | [B-2] (45) | [C-2] (10) | 220 |
| (M-3) | [A-2] (70) | [B-3] (30) | — | 250 |

(Note)

[B-1]: "JSR-ABS 10" by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.

[B-2]: Ube Industries, Ltd. make "UBE polypropylene J609H"

[B-3]: "Toray Industries PBT 1401-X07" by Toray Industries, Inc.

[0049] In the combination which shows - (M-3) and the masterbatch (M-1) which were obtained in the example 1 - the example 8 of 3 manufactures, and thermoplastics [B-1] - [B-3] in Table 2, respectively, blend kneading was carried out on the same conditions as the example 8 of manufacture, and the resin constituent of this invention was obtained. The last rate of (A) - (C) each component in the resin constituent of this invention which went via this masterbatch was shown in Table 2.

[0050]

[Table 2]

Table 2]

| | マスター バッチ | 数値はマスターバッチを経由した樹脂 組成物中の各成分の最終割合 (%) | | |
|-------|--------------------------------|--|-------------------|----------------|
| | 数値は樹 脂100部 中の使用 量 (部) | (A) ポリエーテル エステルアミド 樹脂 | (B) 熱可塑性 樹脂 | (C) 相溶化剤 |
| 実施例 1 | (M-1) (33.3) | [A-1] (15) | [B-1] (80) | [C-1] (5) |
| 実施例 2 | (M-2) (36.4) | [A-1] (16.4) | [B-2] (80) | [C-2] (3.6) |
| 実施例 3 | (M-3) (21.4) | [A-2] (15) | [B-3] (85) | - |

[0051] Blend kneading of (A) shown in one to examples 4-9 and example of comparison 7 table 3 - (C) each ***** was carried out on the same conditions as the example 8 of manufacture, and the resin constituent of this invention and the comparative resin constituent were obtained.

[0052]

[Table 3]

() 内数値は樹脂組成物中の各成分の割合 (%)

| | (A) | (B) | (C) |
|-------|----------------|----------------|--------------|
| | ポリエーテルエステル | 熱可塑性樹脂 | 相溶化剤 |
| | アミド樹脂 | | |
| 実施例 4 | [A-1] (100) | — | — |
| 実施例 5 | [A-2] (100) | — | — |
| 実施例 6 | [A-1] (15) | [B-1] (80) | [C-1] (5) |
| 実施例 7 | [A-1] (15) | [B-1] (85) | — |
| 実施例 8 | [A-1] (14) | [B-2] (85) | [C-2] (1) |
| 実施例 9 | [A-1] (15) | [B-3] (85) | — |
| 比較例 1 | [A-3] (100) | — | — |
| 比較例 2 | — | [B-1] (100) | — |
| 比較例 3 | — | [B-2] (100) | — |
| 比較例 4 | — | [B-3] (100) | — |
| 比較例 5 | [A-3] (15) | [B-1] (85) | — |
| 比較例 6 | [A-3] (15) | [B-2] (80) | [C-2] (5) |
| 比較例 7 | [A-3] (15) | [B-3] (85) | — |

[0053] With the injection molding machine, the test piece was fabricated [these resin constituents] for the cylinder temperature at the 60 degrees C of the same die temperatures as kneading temperature, respectively, and each physical properties were measured. A result is shown in Table 4. In addition, surface specific resistance followed what processed the test piece on condition that the following.

(a) Leave an angle test piece under 20 degrees C and 65% RH atmosphere of humidity as it is after fabrication for 24 hours.

(b) After fabrication, leave it under 20 degrees C and 65% RH atmosphere of humidity for 24 hours after carrying out washing processing in detergent [product made from mama Lemon; Lion] solution, washing an angle test piece enough by ion exchange water subsequently and carrying out dryness removal of the surface moisture.

[0054]

[Table 4]

| | 表面固有抵抗(Ωcm) | | 7ｲﾝﾁｯﾄ | 熱減量 | |
|-------|-----------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| | | | 衝撃強度 | 引張強度 | 開始温度 |
| | (a)水洗未処理 | (b)水洗処理 | (kgcm/cm) | (kg/cm^2) | ($^{\circ}\text{C}$) |
| 実施例 1 | 9×10^{10} | 9×10^{10} | 37 | 500 | 350 |
| 実施例 2 | 1×10^{11} | 2×10^{11} | 10 | 300 | 330 |
| 実施例 3 | 2×10^{11} | 3×10^{11} | 12 | 570 | 350 |
| 実施例 4 | 1×10^9 | 1×10^9 | NB | 320 | 360 |
| 実施例 5 | 8×10^8 | 8×10^8 | NB | 330 | 350 |
| 実施例 6 | 2×10^{11} | 2×10^{11} | 36 | 480 | 350 |
| 実施例 7 | 1×10^{11} | 1×10^{11} | 34 | 430 | 350 |
| 実施例 8 | 3×10^{11} | 4×10^{11} | 10 | 300 | 330 |
| 実施例 9 | 4×10^{11} | 4×10^{11} | 12 | 570 | 350 |
| 比較例 1 | 3×10^9 | 3×10^9 | NB | 300 | 300 |
| 比較例 2 | $10^{15} <$ | $10^{15} <$ | 40 | 520 | 350 |
| 比較例 3 | $10^{16} <$ | $10^{16} <$ | 7 | 300 | 330 |
| 比較例 4 | $10^{15} <$ | $10^{15} <$ | 5 | 600 | 350 |
| 比較例 5 | 7×10^{11} | 8×10^{11} | 36 | 430 | 290 |
| 比較例 6 | 8×10^{11} | 8×10^{11} | 6 | 280 | 320 |
| 比較例 7 | 7×10^{11} | 8×10^{11} | 8 | 540 | 310 |

It does not NB : fracture. [0055] The polyether ester amide of this invention is excellent in thermal resistance and antistatic nature compared with the conventional polyether ester amide so that clearly from the result of the examples 4 and 5 shown in Table 3, and the example 1 of comparison. Moreover, the resin constituent there is almost no fall of antistatic nature even if the resin constituent which kneads the polyether ester amide and thermoplastics of this invention, and is obtained becomes possible [making the addition of a compatibilizer little compared with the former] and it uses a compatibilizer compared with the conventional technology for this reason so that clearly from the result of an example 8 and the example 6 of comparison, and compatibility excelled [constituent] in the good hatchet mechanical strength was obtained. Moreover, the constituent of this invention has a desirable bird clapper via a masterbatch from comparison of an example 1 and an example 6.

[0056]

[Effect of the Invention] The polyether ester amide of this invention is excellent in thermal resistance and antistatic nature compared with the conventional polyether ester amide. Moreover, the resin constituent which consists of this polyether ester amide and thermoplastics is excellent in thermal resistance, permanent antistatic nature, and a mechanical property, and useful as various molding materials.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48768

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

| (51) Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 G 69/44 | N S S | | | |
| C 0 8 L 23/02 | L C Q | | | |
| 25/04 | L E E | | | |
| 33/10 | L J E | | | |
| 33/20 | L J P | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平6-252878 | (71) 出願人 | 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)9月20日 | (72) 発明者 | 上田 安宏 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平5-261919 | (72) 発明者 | 千田 英一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平5(1993)9月24日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルエステルアミドおよび樹脂組成物

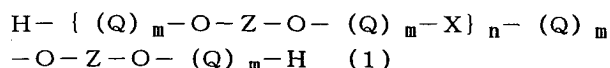
(57) 【要約】

【構成】 両末端にカルボキシル基を有するポリアミドと特定の芳香環含有ポリエーテルから誘導されるポリエーテルエステルアミド；ならびにこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物。

【効果】 本発明のポリエーテルエステルアミドは、優れた耐熱性と永久帯電防止性を有する。また、このポリエーテルエステルアミドとスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物は、成形材料として、優れた耐熱性、永久帯電防止性および機械的特性を発揮する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500～5,000のポリアミド(a1)と下記一般式(1)で示される数平均分子量500～5,000の芳香環含有ポリエーテル(a2)から誘導されるポリエーテルエステルアミド。



(式中、Zはビスフェノール類、単環二価フェノール類、ジヒドロキシビフェニル類、ジヒドロキシナフタレン類およびピナフトール類から選ばれる二価フェノール類の残基、Qは炭素数2～4のオキシアルキレン基、Xは炭素数1～18のアルキレンジハライドのアルキレン残基、mは1～30の整数、nは1～25の整数を表す。)

【請求項2】 1. 2～3. 0 (0. 5重量% m-クレゾール溶液、25℃)の相対粘度を有する請求項1記載のポリエーテルエステルアミド。

【請求項3】 Qがオキシエチレン基である請求項1または2記載のポリエーテルエステルアミド。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか記載のポリエーテルエステルアミド(A)と熱可塑性樹脂(B)とからなる樹脂組成物。

【請求項5】 (B)が、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体である請求項4記載の樹脂組成物。

【請求項6】 (B)がポリオレフィン系樹脂である請求項4記載の樹脂組成物。

【請求項7】 (B)がポリエステル系樹脂である請求項4記載の樹脂組成物。

【請求項8】 (A)と(B)の重量比が(5～40):(95～60)である請求項4～7のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項9】 さらに下記(C1)～(C3)から選ばれる1種以上の相溶化剤(C)を含有してなる請求項4～8のいずれか記載の樹脂組成物。

(C1); カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基、スルホン酸基およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性ビニル系重合体

(C2); 変性低分子量ポリオレフィン

(C3); ポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体部分を有するブロック重合体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱性と永久帯電防止性に優れ、さらに各種熱可塑性樹脂との相溶性に優れたポリエーテルエステルアミドおよびこのポリエーテルエステルアミドを使用した樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエーテルエステルアミドは一部の熱可塑性樹脂用帯電防止剤として優れた帯電防止性を付与することが知られているが、(1)ポリエーテル成分にポリオキシアルキレングリコール(例えばポリエチレングリコール)を使用しているため耐熱性が低く、高温で成形ができないという問題や; (2)ポリエーテルエステルアミドと他の熱可塑性樹脂との相溶性が悪い、層状剥離が起きたり、衝撃強度が劣ったりして、望ましい機械的性質を有する樹脂組成物を得ることができないという問題があった。(2)の問題を解決するため、ポリエーテルエステルアミドにカルボキシル基を有する変性ビニル系重合体を相溶化剤として使用する方法(特公平4-72855号公報)や、ヒドロキシル基を有するビニル単量体を共重成分とするゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂を相溶化剤として使用する方法(特開平2-70739号公報)が知られている。しかし、これらの方法によって相溶性は改良されるものの、多量の相溶化剤の添加が必要であるため帯電防止性が低下するという欠点があった。また、ポリエーテル成分に特定分子量のポリオキシアルキレングリコール(例えばポリエチレングリコール)とビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を使用したポリエーテルエステルアミドを用いることにより、透明でかつ永久帯電性に優れた樹脂組成物を得る方法(特開平1-14417号公報)が提案されているが、上記(1)の耐熱性の問題は依然解決されていない。

【0003】

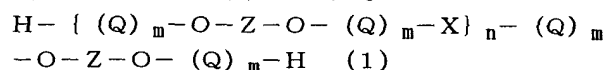
【発明が解決しようとする課題】 このため、耐熱性に優れ、かつポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体(SAN樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹脂)、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフテレート(PET樹脂)、ポリブチレンテレフテレート(PBT樹脂)、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル等の各種熱可塑性樹脂との相溶性の良いポリエーテルエステルアミドが求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、特定分子量のポリアミドと芳香環含有ポリエーテルから誘導される、高粘度のポリエーテルエステルアミドが、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ耐熱性および帯電防止性に優れること; またこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物が耐熱性、永久帯電防止性および機械的特性に優れることを見出し、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、両末端にカルボキシル

基を有する数平均分子量500～5,000のポリアミド(a1)と下記一般式(1)で示される数平均分子量500～5,000の芳香環含有ポリエーテル(a2)から誘導されるポリエーテルエステルアミド;ならびに該ポリエーテルエステルアミド(A)と熱可塑性樹脂(B)からなる樹脂組成物である。



(式中、Zはビスフェノール類、単環二価フェノール類、ジヒドロキシビフェニル類、ジヒドロキシナフタレン類、ピナフトール類から選ばれる二価フェノール類の残基、Qは炭素数2～4のオキシアルキレン基、Xは炭素数1～18のアルキレンジハライドのアルキレン残基、mは1～30の整数、nは1～25の整数を表す。)

【0006】本発明のポリエーテルエステルアミド

(A)を構成する両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(a1)は、(1)ラクタム開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体もしくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体であり、(1)のラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。(2)のアミノカルボン酸としては、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナン酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。

(3)のジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等が挙げられ、またジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。上記アミド形成性モノマーとして例示したものは二種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、カプロラクタム、12-アミノドデカン酸およびアジピン酸-ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいものはカプロラクタムである。

【0007】両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(a1)は、炭素数4～20のジカルボン酸を分子量調整剤として使用し、これの存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。炭素数4～20のジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸;テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸;1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4-ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸;3-スルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等の3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩;およびこれら

の二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。

【0008】上記(a1)の数平均分子量は、通常500～5,000、好ましくは500～3,000である。数平均分子量が500未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0009】芳香環含有ポリエーテル(a2)は前記一般式(1)で示される化合物であり、該式(1)において、Zは二価フェノール類(b1)の残基、Qは炭素数2～4のアルキレンオキサイド(b2)由来のオキシアルキレン基、Xは多官能ハロゲン化合物(c2)の残基である。

【0010】二価フェノール類(b1)としては、ヒドロキノ、カテコール、レゾルシン、オルシン、ウルシオールなどの単環フェノール類;ビスフェノールA(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン)、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタンなどのビスフェノール類;ジヒドロキシビフェニル類;ジヒドロキシナフタレン類、ピナフトール類などのナフタレン核を有するもの等が挙げられる。これらのうち好ましいものはビスフェノール類であり、特に好ましいものはビスフェノールAである。

【0011】アルキレンオキサイド(b2)としては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-もしくは1,4-ブチレンオキサイドおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレンオキサイドである。

【0012】本発明における芳香環含有ポリエーテル(a2)を構成する芳香環含有ポリエーテルジオール(c1)は、上記(b1)に(b2)を公知の方法、例えばアルカリ触媒存在下、100～200℃の温度で付加反応させることにより製造することができる。(b2)の付加モル数は通常1～30モル、好ましくは各2～20モルである。

【0013】多官能ハロゲン化合物(c2)としては、多ハロゲン化脂肪族炭化水素類、多ハロゲン化芳香族環含有炭化水素類、多ハロゲン化エーテル類、多ハロゲン化ケトン類などが挙げられる。

【0014】多ハロゲン化脂肪族炭化水素類としては、塩化メチレン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、モノブロモモノクロロメタンなどのメチレンジハライド;1,

1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタンなどのアルキレンジハライド;その他クロロホルム、四塩化炭素などが挙げられる。

【0015】多ハロゲン化芳香族環含有炭化水素類としては、塩化ベンザル、臭化ベンザル、ビス(クロロメチル)ベンゼンなどが挙げられる。多ハロゲン化エーテル類としては、ビス(クロロメチル)エーテル、2, 2'-ジクロロエチルエーテルなどの多ハロゲン化脂肪族エーテル類; 4, 4'-ビス(クロロメチル)ジフェニルエーテルなどの多ハロゲン化芳香族エーテル類; ビス(クロロメトキシ)ベンゼン、トリス(クロロメトキシ)ベンゼンなどの多ハロゲン化芳香脂肪族エーテル類が挙げられる。多ハロゲン化ケトン類としては、ビス(クロロメチル)ケトン、ビス(クロロメトキシ)ベンゼンなどが挙げられる。その他、ビス(クロロメチル)ホルマールなどの多ハロゲン化アルコール類、ジクロロ塩化アセチル酸クロライドなどの酸ハライド、ホスゲンなどが挙げられる。

【0016】これらは単独でも2種以上併用してもよい。これらのうち好ましいものは多ハロゲン化脂肪族炭化水素類、多ハロゲン化芳香族環含有炭化水素類および多ハロゲン化エーテル類であり、とくに好ましいものは多ハロゲン化脂肪族炭化水素類のうちのメチレンジハライド(塩化メチレン、臭化メチレン、ヨウ化メチレンおよびプロモクロロメタン)である。

【0017】(a 2)の製法はとくに限定されないが、通常、(c 1)と(c 2)をアルカリ金属化合物(c 3)の存在下で40℃~150℃の温度で反応させる方法で製造することができる。アルカリ金属化合物(c 3)としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の苛性アルカリ; ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の低級アルコールの金属アルコラートなどが挙げられる。

【0018】該(a 2)の数平均分子量は、通常500~5,000、好ましくは500~3,000である。500未満では帯電防止性が不十分となり、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0019】本発明のポリエーテルエステルアミド(A)を構成する(a 2)の使用量は、前記(a 1)と(a 2)の合計重量に基づいて通常20~80重量%、好ましくは25~75重量%の範囲である。(a 2)の量が20%未満では(A)の帯電防止性が劣り、80重量%を超えると(A)の耐熱性が低下するために好ましくない。また、必要により(a 2)と共にポリアルキレンオキシド(ポリエチレンオキシド等)や芳香環含有ポリエーテルジオール(c 1)を併用してもよい。これらを併用する場合の使用量は特に制限はないが、耐熱性の観点から、(a 2)に対してそれぞれ通常30重量%以下である。

【0020】(A)の製法は特に限定されるものではないが、例えば下記製法①または製法②を例示することができる。

製法①: アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸を反応させて(a 1)を形成せしめ、これに(a 2)を加えて、高温、減圧下で重合反応を行う方法。

製法②: アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸と(a 2)を同時に反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体として(a 1)を生成させ、その後減圧下で(a 1)と(a 2)との重合反応を行う方法。

【0021】上記の重合反応には、通常、公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、例えば三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒、モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒、テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒; テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム系触媒; 酢酸ジルコニル、酢酸亜鉛などの有機酸金属塩系触媒などが挙げられる。触媒の使用量は、(a 1)と(a 2)の合計重量に対して通常0.1~5重量%である。

【0022】(A)の相対粘度(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)は、通常1.2~3.0、好ましくは1.3~2.5である。相対粘度が1.2未満では耐熱性が悪く、3.0を超えると成形性が低下する。

【0023】本発明の樹脂組成物において熱可塑性樹脂(B)としては、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、ブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも一種を構成単位とする(共)重合体(ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/メタクリル酸エチル/ブタジエン/スチレン共重合体およびスチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体等); ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂; ポリエチレンテレフテレート(PET樹脂)、ポリブチレンテレフテレート(PBT樹脂)等のポリエステル系樹脂; ポリカーボネート樹脂; アクリル樹脂; 熱可塑性ポリウレタン樹脂; ポリ塩化ビニル樹脂等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、PET樹脂およびPBT樹脂である。

【0024】本発明の樹脂組成物において、(A)と(B)の重量比は、通常(5~40):(95~60)、好ましくは(10~35):(90~65)である。(A)の比率が5未満では帯電防止効果が不十分と

なり、40を超えると樹脂物性を阻害することがある。

【0025】本発明の樹脂組成物において、(A)と(B)の相溶性を更に向上させる目的で、相溶化剤(C)を含有させてもよい。該相溶化剤(C)としては、特開平3-258850号公報、特願平5-85616号等に記載のカルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基、スルホン酸基およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも一種の官能基を有する変性ビニル系重合体(C1)；特願平3-321308号等に記載の変性低分子量ポリオレフィン(C2)；および特開平2-199129号公報、特願平5-85616号等に記載のポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体部分を有するブロック重合体(C3)等が挙げられる。これらは単独でも二種以上を併用してもよい。

【0026】これらのうち、(B)がスチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、ブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体の場合の(C)としては、

(C1) (例えば、スチレン/アクリロニトリル/無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸メチル共重合体など)が好ましい。(B)がポリオレフィン系樹脂の場合の(C)としては、(C2) (例えば、数平均分子量が1,000~25,000の無水マレイン酸変性低分子量ポリプロピレンなど) および (C3) (例えば、数平均分子量が1,000~25,000のポリプロピレン/ポリスチレンブロック重合体など) が好ましい。

【0027】(C)を含有させる場合の(C)の量は、(A)と(B)の合計重量に対して通常0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%である。(C)の量が0.1重量%未満では十分な相溶性向上効果が発現せず、15重量%を超えると樹脂物性を阻害する。

【0028】また、帯電防止効果を更に向上させる目的で、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる金属塩(D)を含有させてもよい。該(D)としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウムなどを挙げることができる。これらのうち特に好ましいものは、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムである。

【0029】(D)の使用量は、(A)、(B)および(C)の合計重量に対して通常0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%である。(D)の量が0.01重量%未満では効果が発現せず、5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂成形物の外観を損ねる。

【0030】(D)を添加する方法については特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、ポリエーテルエステルアミド(A)中に予め分散させてお

くことが好ましい。(A)中へ(D)を分散させる場合、(A)の重合時に(D)を添加し分散させる方法が特に好ましい。

【0031】本発明の樹脂組成物に非イオン性、アニオン性、カチオン性もしくは両性の界面活性剤(E)を含有させ、帯電防止性を一層向上させてもよい。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットおよびソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩類などが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ましいものはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類である。

【0032】(E)の使用量は、(A)、(B)および(C)の合計重量に対して通常0.1~5重量%、好ましくは0.4~3重量%である。(E)の量が0.1重量%未満では効果が発現せず、5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂の外観を損ねたり、樹脂物性が阻害されたりするので好ましくない。

【0033】(E)を添加する方法についても特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、

(A)中または(B)中に予め分散させておくことが好ましい。

【0034】本発明の樹脂組成物は、公知の各種混合機を用いて上記成分を混練することによって得ることができる。混合機としては、例えば押し出し機、ブラベンダー、ニーダーおよびバンバリーミキサーが挙げられる。

【0035】混練時の各成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、①(A)~(C)を一括ブレンダー混練する方法、②少量の(B)と、(A)および

(C)をブレンド混練した後、残りの(B)を混練する方法、③(A)と(C)とを予めブレンド混練した後

(B)を混練する方法等が挙げられる。上記②および③の方法はマスターバッチまたはマスターペレットと呼ばれる方法である。これらのうちでは、分散性が良く、永久帯電防止性と機械的強度により優れる樹脂が得られる②の方法が特に好ましい。

【0036】マスターバッチを経由して本発明の組成物を得る方法としては、例えば、(A)40～90重量部、(B)50～100重量部および(C)0～30重量部をブレンド混練してマスターバッチとなし、このマスターバッチとさらに(B)とをブレンド混練し、本発明の組成物を得る方法が挙げられる。この方法は、大量の(B)中に少量の(A)を均一に分散させることが出来るので、本発明の樹脂組成物の製法として特に好ましい。

【0037】また本発明の樹脂組成物には種々の用途に応じ、必要により該組成物の特性を阻害しない範囲で公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、顔料、染料、充填剤、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。なお最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形した後、下記の試験法により諸物性を測定した。

【0039】表面固有抵抗値：厚さ2mmの角試験片を用い、超絶縁計(アドバンテスト製)

により20℃、湿度65%RH雰囲気下で測定した。

アイソット衝撃強度：ASTM D256-56Aに準拠。

引張強度：ASTM D638に準拠。

熱減量開始温度：窒素下TG-DTAによって測定した(耐熱性の指標)。

【0040】[芳香環含有ポリエーテル(a2)の製造]

製造例1

ビスフェノールA341部にエチレンオキサイド659部を水酸化カリウム触媒の存在下に反応させて、数平均分子量668、水酸基価168(mg KOH/g、以下同様)の芳香環含有ポリエーテルジオールを得た。この芳香環含有ポリエーテルジオール500部及びナトリウムメチラート25%メタノール溶液170部を密閉容器に仕込み、攪拌下120℃で減圧下にメタノールを溜去しアルコール化を行った。次いで塩化メチレン40部を約30分かけて投入し、100℃で約3時間反応させた。この反応物をトルエン500部にて希釈し、塩化ナ

トリウムを濾別し、減圧下で揮発分を除去することにより精製した。このようにして粘稠な液状のポリエーテル460部(a-1)を得た。このポリエーテルの水酸基価は84、数平均分子量は1335であった。

【0041】製造例2

ビスフェノールA564部にエチレンオキサイド436部を水酸化カリウム触媒の存在下に反応させて、数平均分子量404、水酸基価278の芳香環含有ポリエーテルジオールを得た。この芳香環含有ポリエーテルジオール500部及びナトリウムメチラート25%メタノール溶液377部を密閉容器に仕込み、攪拌下120℃で減圧下メタノールを溜去しアルコール化を行った。次いで臭化メチレン167部を約60分かけて投入し、100℃で約2時間反応させた。この反応物をトルエン500部にて希釈し、臭化ナトリウムを濾別し、減圧下で揮発分を除去することにより精製した。このようにして粘稠な液状のポリエーテル約450部(a-2)を得た。このポリエーテルの水酸基価は82、数平均分子量は1370であった。

【0042】[ポリエーテルエステルアミド(A)の製造]

製造例3

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」(酸化防止剤;チバガイキー社製)0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110(mg KOH/g、以下同様)のポリアミドオリゴマー117部を得た。次いで製造例1で得た(a-1)153部、酢酸ジルコニル0.5部および塩化カリウム0.1部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状に取り出し、ペレタイズすることによってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.15(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃、以下同様)であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-1]と略記する。

【0043】製造例4

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマーを117部得た。次いで製造例2で得た(a-2)142部、数平均分子量1,500のポリオキシエチレングリコール16部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状に取り出し、ペレタイズすることによ

ってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.10であった。このポリエーテルエステルアミドを以下〔A-1〕と略記する。

【0044】〔比較のポリエーテルエステルアミドの製造〕

製造例5

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマー117部を得た。次いで数平均分子量1,500のポリオキシエチレングリコール175部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによって比較のポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.20であった。このポリエーテルエステルアミドを以下〔A-3〕と略記する。

【0045】〔相溶化剤(C)の製造〕

製造例6

ポリブタジエンラテックス40部の存在下でメタクリル

酸メチル68重量%、スチレン24重量%、アクリロニトリル4重量%、アクリル酸4重量%からなる単量体混合物60部を乳化重合した。得られたグラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥し、パウダー状のグラフト共重合反応生成物〔C-1〕を得た。

【0046】製造例7

熱減成して得られた数平均分子量5,000、密度0.92の低分子量ポリプロピレン950部と無水マレイン酸50部を窒素ガス雰囲気下180℃で熔融し、ついでこれにジクミルパーオキサイド15部を溶解したキシレン50%溶液30部を15分かけて滴下した。その後1時間反応を行った後、キシレンを溜去して酸変性低分子量ポリプロピレン〔C-2〕を得た。

【0047】〔マスターバッチの製造〕

製造例8

表1に示す割合の(A)～(C)各成分をヘンシェルミキサーにて3分間ブレンドした後、ペント付き2軸押出機にて、表1に示す温度、30rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練しマスターバッチ(M-1)～(M-3)を得た。

【0048】

【表1】

| () 内の数値は組成物中の各成分の割合(%) | | | | |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|------|
| マスターバッチ | (A) | (B) | (C) | 混練温度 |
| | ポリエーテル | 熱可塑性樹脂 | 相溶化剤 | (℃) |
| | 樹脂 | | | |
| (M-1) | [A-1] (45) | [B-1] (40) | [C-1] (15) | 240 |
| (M-2) | [A-1] (45) | [B-2] (45) | [C-2] (10) | 220 |
| (M-3) | [A-2] (70) | [B-3] (30) | — | 250 |

(注)

[B-1] : 日本合成ゴム(株)製「JSR-ABS 10」

[B-2] : 宇部興産(株)製「UBEポリプロ J609H」

[B-3] : 東レ(株)製「東レPBT 1401-X07」

【0049】実施例1～3

製造例8で得たマスターバッチ(M-1)～(M-3)と熱可塑性樹脂[B-1]～[B-3]とを、それぞれ表2に示す組合せで、製造例8と同様の条件でブレンド混練し、本発明の樹脂組成物を得た。該マスターバッチ

を經由した本発明の樹脂組成物中の(A)～(C)各成分の最終割合を表2に示した。

【0050】

【表2】

| | マスター バッチ | 数値はマスターバッチを経由した樹脂 組成物中の各成分の最終割合 (%) | | |
|-------|--------------------------------|--|-------------------|----------------|
| | 数値は樹 脂100部 中の使用 量 (部) | (A) ポリエーテル エステルミド 樹脂 | (B) 熱可塑性 樹脂 | (C) 相溶化剤 |
| 実施例 1 | (M-1) (33.3) | [A-1] (15) | [B-1] (80) | [C-1] (5) |
| 実施例 2 | (M-2) (36.4) | [A-1] (16.4) | [B-2] (80) | [C-2] (3.6) |
| 実施例 3 | (M-3) (21.4) | [A-2] (15) | [B-3] (85) | — |

【0051】 実施例 4～9、比較例 1～7

表 3 に示す (A) ～ (C) 各成分をを製造例 8 と同様の
条件でブレンド混練し、本発明の樹脂組成物および比較

の樹脂組成物を得た。

【0052】

【表 3】

| () 内数値は樹脂組成物中の各成分の割合 (%) | | | |
|---------------------------|---------------------|----------------|--------------|
| | (A) | (B) | (C) |
| | ポリエーテルエステル アミド樹脂 | 熱可塑性樹脂 | 相溶化剤 |
| 実施例 4 | [A-1] (100) | — | — |
| 実施例 5 | [A-2] (100) | — | — |
| 実施例 6 | [A-1] (15) | [B-1] (80) | [C-1] (5) |
| 実施例 7 | [A-1] (15) | [B-1] (85) | — |
| 実施例 8 | [A-1] (14) | [B-2] (85) | [C-2] (1) |
| 実施例 9 | [A-1] (15) | [B-3] (85) | — |
| 比較例 1 | [A-3] (100) | — | — |
| 比較例 2 | — | [B-1] (100) | — |
| 比較例 3 | — | [B-2] (100) | — |
| 比較例 4 | — | [B-3] (100) | — |
| 比較例 5 | [A-3] (15) | [B-1] (85) | — |
| 比較例 6 | [A-3] (15) | [B-2] (80) | [C-2] (5) |
| 比較例 7 | [A-3] (15) | [B-3] (85) | — |

【0053】これらの樹脂組成物をそれぞれ射出成形機により、シリンダー温度を混練温度と同じ金型温度60℃で試験片を成形し各物性を測定した。結果を表4に示す。なお、表面固有抵抗は、以下の条件で試験片を処理したものについて行った。

(a) 成形後、角試験片をそのまま20℃、湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。

(b) 成形後、角試験片を洗剤「ママレモン；ライオン（株）製」水溶液で洗浄処理し、次いでイオン交換水で充分洗ったのち、表面の水分を乾燥除去してから20℃、湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。

【0054】

【表4】

| | 表面固有抵抗(Ωcm) | | アイソット | 熱減量 | |
|------|-----------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| | | | 衝撃強度 | 引張強度 | 開始温度 |
| | (a)水洗未処理 | (b)水洗処理 | (kgcm/cm) | (kg/cm^2) | ($^{\circ}\text{C}$) |
| 実施例1 | 9×10^{10} | 9×10^{10} | 37 | 500 | 350 |
| 実施例2 | 1×10^{11} | 2×10^{11} | 10 | 300 | 330 |
| 実施例3 | 2×10^{11} | 3×10^{11} | 12 | 570 | 350 |
| 実施例4 | 1×10^9 | 1×10^9 | NB | 320 | 360 |
| 実施例5 | 8×10^8 | 8×10^8 | NB | 330 | 350 |
| 実施例6 | 2×10^{11} | 2×10^{11} | 36 | 480 | 350 |
| 実施例7 | 1×10^{11} | 1×10^{11} | 34 | 430 | 350 |
| 実施例8 | 3×10^{11} | 4×10^{11} | 10 | 300 | 330 |
| 実施例9 | 4×10^{11} | 4×10^{11} | 12 | 570 | 350 |
| 比較例1 | 3×10^9 | 3×10^9 | NB | 300 | 300 |
| 比較例2 | $10^{10} <$ | $10^{10} <$ | 40 | 520 | 350 |
| 比較例3 | $10^{10} <$ | $10^{10} <$ | 7 | 300 | 330 |
| 比較例4 | $10^{10} <$ | $10^{10} <$ | 5 | 600 | 350 |
| 比較例5 | 7×10^{11} | 8×10^{11} | 36 | 430 | 290 |
| 比較例6 | 8×10^{11} | 8×10^{11} | 6 | 280 | 320 |
| 比較例7 | 7×10^{11} | 8×10^{11} | 8 | 540 | 310 |

NB: 破断せず

【0055】表3に示す実施例4、5と比較例1の結果から明らかなように、本発明のポリエーテルエステルアミドは、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ耐熱性と帯電防止性に優れる。また、実施例8と比較例6の結果から明らかなように、本発明のポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂とを混練して得られる樹脂組成物は、相溶化剤の添加量を従来に比べ少量にすることが可能となり、このため従来技術に比べ相溶化剤を使用しても帯電防止性の低下がほとんどなく、かつ相溶性が良好なため機械的強度に優れた樹脂組成物が得られた。ま

た実施例1と実施例6の比較から本発明の組成物はマスターバッチを経由してなることが好ましい。

【0056】

【発明の効果】本発明のポリエーテルエステルアミドは、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ、耐熱性および帯電防止性に優れる。またこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物は、耐熱性、永久帯電防止性および機械的特性に優れ、各種成形材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C08L 47/00

53/00

67/02

77/12

101/00

101/02

識別記号

LKK

LLY

LLZ

LPG

LQR

LTA

LSY

庁内整理番号

FI

技術表示箇所